

51

Int. Cl. 2:

C 01 B 29-02

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 24 07 677 A1

11

# Offenlegungsschrift 24 07 677

21

Aktenzeichen:

P 24 07 677.5-41

22

Anmeldetag:

18. 2. 74

43

Offenlegungstag:

21. 8. 75

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Sauerstoffverbindungen von Antimon mit Metallen

71

Anmelder:

Wsesojusny nauchno-issledowatelskij institut reaktivow i chimitscheski tschistych materialow dlja elektronnoj techniki, Donezk (Sowjetunion)

74

Vertreter:

Schiff, K. L.; Föner, A.v., Dr.; Strehl, P., Dipl.-Ing.; Schübel-Hopf, U., Dr.; Ebbinghaus, D., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München

72

Erfinder:

Sergunkin, Wladimir Nikolajewitsch, Donezk;  
Boreskow, Georgij Konstantinowitsch; Dsisko, Wera Alexandrowna;  
Nowosibirsk; Karlow, Wiktor Petrowitsch;  
Klimow, Wsewolod Walentinowitsch; Pugatschow, Jurij Wladimirowitsch;  
Samochwalowa geb. Kusch, Nadeschda Michajlowna; Donezk;  
Tarasowa, Dschema Wladimirowna, Nowosibirsk (Sowjetunion)

56

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

GB 8 01 572  
US 29 26 994  
US 35 46 138  
SU 2 89 055

DT 24 07 677 A1

PATENTANWÄLTE

DR. O. DITTMANN  
K. L. SCHIFF  
DR. A. v. FÜNER  
DIPL. ING. P. STREHL  
DR. U. SCHÜBEL-HOPF  
DIPL. ING. D. EBBINGHAUS

2407677

D-8 MÜNCHEN 80  
MARIAHILFPLATZ 2 & 3  
POSTADRESSE  
D-8 MÜNCHEN 95  
POSTFACH 95 0180  
TELEFON (089) 458354  
TELEGR. AUROMARCPAT MÜNCHEN  
TELEX 5-23565 AURO D

DA-15086

Wsesojusnyj Nautschno-Issledowatelskij  
Institut i Chimitschskich Tschistych  
materialow dlja Elektronnoj techniki,  
UdSSR, Donezk

NACHGEREICHT

Bz. 1-92

# VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SAUERSTOFFVERBINDUNGEN VON ANTIMON MIT METALLEN

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung der Sauerstoffverbindungen von Antimon mit Metallen, genauer gesagt, Verfahren zur Herstellung der Sauerstoffverbindungen von fünfwertigem Antimon mit Metallen.

Bekanntlich können die Sauerstoffverbindungen von Antimon mit Metallen der Gruppen IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB, IVA, IVB, VA, VB, VIB, VIIB und VIIIB des Periodensystems als Katalysatoren zur Herstellung von Acrylnitril durch oxydierende Ammonolyse von Propylen verwendet werden. Das Acrylnitril verwendet man als Rohstoff für die Herstellung von synthetischen Fasern, Kunststoffen und Kautschuk.

Die Katalysatoren, welche auf Basis der Sauerstoffverbin-

509834/0497

dungen von Antimon mit Metallen der oben aufgezählten Gruppen des Periodensystems hergestellt worden sind, kann man zur Oxydierung von Olefinen bis zu den ungesättigten Aldehyden und Säuren, z.B. zur Oxydation von Acrolein und Methacrolein zu Acryl- und Methacrylsäuren, sowie auch zur Oxydation von Olefin/Ammonium/Mischungen bis zu den ungesättigten Nitrilen und zur katalytischen Dehydrierung der Olefine zu den Diolefinen verwenden.

Einige Sauerstoffverbindungen oder feste Lösungen von Antimon und Zinn können außerdem als Material zur Herstellung von Widerständen eingesetzt werden, die in der elektronischen Technik verwendet werden.

Die bekannten Verfahren zur Herstellung der Sauerstoffverbindungen von Antimon mit Metallen sind folgende:

Die Behandlung eines Gemisches von elementarem Antimon und entsprechendem Metall mit Salpetersäure und das Oxydieren des Gemisches der hergestellten Verbindungen mit Sauerstoff oder einem Sauerstoff enthaltenden Gas unter Erwärmung.

Ein anderes Verfahren stellt die Wärmebehandlung der Gemische von Antimonoxiden und Metalloxiden bzw. -hydroxiden dar. Die Wärmebehandlung wird in Gegenwart von bei der Erwärmung zerfallenden Stoffen, wie Ammoniumchlorid, Ammoniumnitrat, Harnstoffsalze usw. durchgeführt.

Noch ein weiteres Verfahren zur Herstellung der Sauerstoffverbindungen von Antimon mit Metallen bildet die oxydierende

Wärmebehandlung der Gemische von organischen und Mineralsalzen des Antimons mit organischen oder mineralischen Metallsalzen.

Es ist auch ein Verfahren zur Herstellung der Sauerstoffverbindungen von Antimon mit Metallen bekannt, bei dem eine gemeinsame Fällung von Antimonoxiden und Metalloxiden oder -hydroxiden in einem wässrigen Medium aus deren Salzen mittels einer Base sowie die oxydierende Wärmebehandlung des auf diese Weise hergestellten gemischten Fällproduktes in Gegenwart von Sauerstoff oder von einem sauerstoffhaltigen Gas verwendet werden.

Es ist außerdem ein Verfahren zum Schmelzen einer salpetersauren Hydratmetallverbindung unter dem Zusetzen eines oder mehrerer Antimonoxide bekannt, bei dem anschließend eine Wärmebehandlung der Reaktionsmasse in Gegenwart von Sauerstoff oder einem sauerstoffhaltigen Gas durchgeführt wird.

Man verwendet auch die Hydrolyse von Chlorverbindungen des Antimons mit den entsprechenden Metallen mit nachfolgender Isolierung mittels Salzsäure sowie die oxydierende Wärmebehandlung des auf diese Weise hergestellten gemischten Fällproduktes in Gegenwart von Sauerstoff oder einem sauerstoffhaltigen Gas.

Das Gemeinsame für alle genannten Verfahren zur Herstellung der Sauerstoffverbindungen des Antimons mit Metallen besteht in der Aufbereitung eines Antimonpentoxids, beispielsweise durch Behandlung des metallischen Antimons mit Salpetersäure, die Hydrolyse von Antimonpentachlorid, Oxydieren von Antimontrioxid mit Salpetersäure, Oxydieren einer Lösung von Antimontrichlorid mit

Wasserstoffperoxid oder Salpetersäure usw.

Die folgende Etappe besteht in der Umsetzung des nach den oben dargelegten Verfahren hergestellten Antimonpentoxids mit Metallverbindungen, welche durch das Vermischen von Antimonpentoxid mit Metallverbindungen und durch anschließende oxydierende Wärmebehandlung verwirklicht wird.

Von den genannten Verfahren zur Herstellung der Sauerstoffverbindungen von Antimon mit Metallen ist besonders das Verfahren verbreitet, das auf der Oxydation der Antimonverbindungen (die Verbindungen von metallischem Antimon, Antimontrioxid usw.) mit Salpetersäure unter Zusetzen einer Metallverbindung, z.B. Eisennitrat mit anschließender Fällung des hergestellten Gemisches mit Ammoniak, dem Filtrieren und Auswaschen des Fällproduktes, welches dann eine längere Zeit getrocknet und durchgeführt wird, beruht.

Dieses Verfahren wurde in den US-PS'e 3 546 138, 3 197 419, 3 200 081, 3 200 084, 3 198 750, 3 341 471; GB-PS'en 3 244 642, 3 152 570, 3 309 325, 3 346 513; japanischen Patentschriften Nr. Nr. 282 171 336 856, 340 131; in der belgischen Patentschrift Nr. 189 769 sowie in der französischen Patentschrift Nr. 1 168 279 dargelegt.

Die Sauerstoffverbindungen von Antimon und Eisen (s. US-PS'e Nr. 3 197 419 und Nr. 3 546 138) werden durch die Oxydation von metallischem Antimon, Antimontrioxid, Antimontetroxid mit erwärmter konzentrierter Salpetersäure hergestellt, wobei die

Oxydation solange durchgeführt wird, bis die Entwicklung von roten Stickstoffoxiden aufhört. Dann wird eine wässrige Lösung von Eisennitrat zugesetzt, und das hergestellte Gemisch wird mittels des Ammoniumhydroxides bis zu einem pH-Wert von 7,6 - 8,0 gefällt. Das auf diese Weise hergestellte Fällprodukt wird abfiltriert und gewaschen, anschließend bei einer Temperatur von 120° getrocknet und dann bei Temperaturen zwischen 800 und 900°C durchgeglüht.

Vor der Fällung werden dem Gemisch eine 30%-ige kolloide Lösung von Siliciumdioxid, die die Festigkeit des herzustellenden Materials erhöht, sowie Aktivierungszusätze, z.B. Rheniumnitrat zugesetzt. Das hergestellte Material verwendet man als Katalysator.

Die Sauerstoffverbindungen von Antimon und Mangan (s. US-PS Nr. 3 200 081) werden durch die Oxydation von zerkleinertem metallischen Antimon mit erwärmter konzentrierter Salpetersäure bis zum Aufhören der Entwicklung der Stickstoffoxide und darauffolgendes Vermischen der erhaltenen Suspension mit einer Mangannitratlösung hergestellt, wonach mit einer Ammoniaklösung gefällt wird.

Das hergestellte Gemisch wird bei 120°C getrocknet und innerhalb von 12 Stunden bei 425°C geglüht, wonach das Gemisch noch einmal innerhalb von 12 Stunden bei 760°C in einem offenen Ofen durchgeglüht wird.

In der US-PS Nr. 3 200 084 wird ein Verfahren zur Herstellung eines oxydierenden Antimon-Cerium-Katalysators be-

schrieben, welches darin besteht, daß man das zerkleinerte metallische Antimon mit Salpetersäure bei deren Siedetemperatur bis zum Aufhören der Entwicklung von Stickstoffoxiddämpfen oxydiert, es mit einer Lösung von Ceriumnitrat vermischt und durch Zusetzen einer 28%-igen Ammoniaklösung ausfällt, wonach man das Fällprodukt abfiltriert, mit Wasser wäscht, indem man bei jedem Waschvorgang durch das Fällprodukt einen Luftstrom durchläßt, und anschließend das Fällprodukt bei einer Temperatur von 120°C trocknet, bei einer Temperatur von 425°C glüht und bei einer Temperatur von 760°C in einem offenen Ofen aktiviert.

Zu den Nachteilen der bekannten Verfahren zur Herstellung der Sauerstoffverbindungen von Antimon mit Metallen gehören deren Mehrstufigkeit, das Vorhandensein einer größeren Menge von Produktionsabfällen in Form von Abwässern und die schädlichen Gasentwicklungen.

Beim Oxydieren von metallischem Antimon mit Salpetersäure werden z.B. etwa 900 m<sup>3</sup> Stickstoffoxide pro 1 t metallisches Antimon entwickelt.

Beim Waschen des gemeinsamen gefällten Gemisches von Eisen- und Antimonhydroxiden entstehen 40 m<sup>3</sup> Abwässer pro 1 t Trockensubstanz. Diese Abwässer sind durch Antimonverbindungen und Ammoniumnitrat verunreinigt. Die Reinigung von Antimon mit anschließender Verwertung der Ammoniumsalze ist recht arbeitsaufwendig.

Bei der Ausnutzung dieser Materiale für die Herstellung von

Katalysatoren werden außerdem Teilchen mit einer geringen mechanischen Festigkeit gebildet, was die Verwendung des Katalysators in Wirbelschicht erschwert.

Zweck der vorliegenden Erfindung ist die Beseitigung der genannten Nachteile.

Diese Aufgabe bestand in der Entwicklung eines solchen Verfahrens zur Herstellung der Sauerstoffverbindungen von Antimon mit Metallen, das es gestattet, die genannten Verbindungen in wenigen Stufen herzustellen, den Prozeß zu intensivieren, die Rohstoffverluste zu vermindern, die Bildung von Abwässern und schädlichen Gasentwicklungen zu vermeiden.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß ein Verfahren zur Herstellung der Sauerstoffverbindungen von Antimon mit Metallen durch die Oxydation von dreiwertigem Antimon zu einem fünfwertigen Antimon und durch die Umsetzung des letztgenannten mit mindestens einem der Metalle, das in Form eines Salzes, eines Hydroxides oder eines Oxides eingesetzt wird, in einem wässrigen Medium und durch anschließendes Trocknen und Durchglühen vorgeschlagen wird, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß das Antimontrioxid zu Antimonpentoxid mittels Wasserstoffperoxid in einer Menge, die der stöchiometrischen Menge gleich ist oder diese übersteigt, bei Temperaturen zwischen 40 und 100°C oxydiert wird.

Die Verwendung von Wasserstoffperoxid als Oxydationsmittel gestattet es, im Vergleich zu den Verfahren, bei denen Salpeter-



säure als Oxydationsmittel verwendet wird, eine Reihe von Vorteilen zu erzielen. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren fehlen das Stadium der Fällung von Antimon - und Metallhydroxiden, die sich nach der Oxydation bilden, sowie deren anschließendes Abwaschen bis zur Herstellung einer neutralen Reaktion, welches zur Bildung einer größeren Menge von Abwässern führt, die hohe Konzentrationen von Antimon enthalten, die eine schädliche Wirkung auf die Umwelt ausüben und die Anwendung von komplizierten und teureren Reinigungsverfahren erfordert.

Außerdem ist dabei die Bildung von schädlichen Gasentwicklungen, wie Stickstoffoxiden vollkommen ausgeschlossen.

Der Verbrauch von Wasserstoffperoxid wird durch die Stöchiometrie der Reaktion der Oxydation von Antimontrioxid zu Antimonpentoxid bestimmt. Es wird empfohlen, in der Praxis die Oxydation von Antimon in einem geringen Überschuß an Wasserstoffperoxid durchzuführen, um dadurch den Einfluß von den nicht zu berücksichtigenden Faktoren auszuschließen, weil der Rohstoff geringe Beimengungen enthalten kann, die die Wirkung des Reaktormaterials hemmen, usw.

Bei dem vorliegenden Verfahren kann man Wasserstoffperoxid mit einer Konzentration von 33 bis 5% verwenden. Durch die Menge des Wassers kann man die Teilchengröße des hydratisierten Antimonpentoxids, und durch die Änderung der Temperatur der Oxydation - die Intensität des Prozesses sowie den Grad der Kristallisierbarkeit vom hydratisierten Antimonpentoxid regeln. Das be-

vorzugte Verhältnis zwischen der festen und der flüssigen Phase im Stadium der Oxydation von Antimontrioxid, sowie auch im Stadium des Vermischens des hydratisierten Antimonpentoxides und der Metallverbindung beträgt jeweils 1:4.

Die bevorzugte Temperatur der Prozesse beträgt 80°C.

Das gebildete kolloide Antimonpentoxid im hydratisierten Zustand dient als ein Stabilisator des Wasserstoffperoxides, was zu einer Verminderung der Verluste von Wasserstoffperoxid während des Oxydierens führt, weil dabei ein selbständiges Zersetzen des Wasserstoffperoxides verhindert wird.

Das Vermischen eines frisch hergestellten hydratisierten Antimonpentoxides mit Metallverbindungen bei Temperaturen zwischen 40 und 100°C ermöglicht unmittelbar im Stadium des Vermischens die Umsetzung der Metallverbindung mit dem hydratisierten Antimonpentoxid oder die Bildung von festen Lösungen, was es gestattet, die Temperatur des Durchglühens der Materiale zu vermindern, die Festigkeit der Teilchen zu erhöhen und in einem breiten Bereich die spezifische Oberfläche zu regeln, die bei der Herstellung der Katalysatoren eine große Bedeutung hat.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, Sauerstoffverbindungen von Antimon mit folgenden Metallen und Elementen herzustellen: Fe, Sn, Bi, Ni, Co, V, Mo, W, Cr, Ce, Mn, Al, Ti, Sb<sup>III</sup>, Cu, Ca, Ba, Mg, Pb, Nb, Ta, Te, P, B.

Wenn die Metallverbindung keinen Katalysator für die Zersetzung von Wasserstoffperoxid bildet, wird es empfohlen,

zur Verminderung der Anzahl der Stufen bei der Durchführung des Verfahrens die Behandlung von Antimonpentoxid mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart der Verbindungen Sn, Ti, La, Al, Mo, W durchzuführen.

Bei einer solchen Ausführungsform des Verfahrens wird das Stadium des Vermischens des hydratisierten Antimonpentoxides mit Metallverbindungen vermieden, weil die Bildung der Sauerstoffverbindungen von Antimon mit Metallen gleichzeitig in einer mit der Reaktion der Oxydation von Antimontrioxid gemeinsamen Reaktionszone stattfindet.

Es ist zweckmäßig, bei der Durchführung des Verfahrens zur Herstellung der Sauerstoffverbindungen von Antimon mit Metallen als Metallverbindungen Hydroxide dieser Metalle zu verwenden. Dadurch wird es möglich, die Abfälle der Produktion vollständig auszuschließen, die Ausbeute an Fertigprodukt bis zu 100% zu erhöhen und die Einführung von unerwünschten Mischungen in das Endprodukt zu vermeiden.

Es wird empfohlen, zur Herstellung der Sauerstoffverbindungen von Antimon und Eisen, Eisenhydroxid zu verwenden, das, umgerechnet auf die entsprechenden Oxide, in einem Gewichtsverhältnis zu Antimonpentoxid von 1:4 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  = 1:4) eingesetzt wird.

Die Verwendung von Eisenhydroxid gestattet es, die Produktionsabfälle vollständig auszuschließen und Material mit einer hohen mechanischen Festigkeit herzustellen.

Die Sauerstoffverbindungen von Antimon mit Eisen finden eine breite Anwendung in der Industrie als Katalysatoren der oxydierenden Ammonolyse von Propylen bei der Herstellung von Acrylnitril. Die gemäß der vorgeschlagenen Ausführungsform des Verfahrens hergestellte Sauerstoffverbindung von Antimon mit Eisen, welche 1 Gewichtsteil  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pro 4 Gewichtsteile  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  enthält, bildet einen der am meisten verbreiteten Katalysatoren für die oben genannten Oxydationsprozesse. Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet es, diesen Katalysator im Vergleich zu den bekannten Verfahren auf einem bequemeren Wege herzustellen.

Im Falle, wo es notwendig ist, in den Antimon-Eisen-Katalysator als modifizierende Zusätze Verbindungen von anderen Metallen einzuführen, kann man das unter den Bedingungen der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ohne die Vergrößerung der Anzahl der technologischen Stufen dadurch verwirklichen, daß man die genannten Zusätze in erforderlicher Menge gleichzeitig mit den Eisenverbindungen einführt.

Da die bekannten und zur Zeit anzuwendenden Verfahren zur Herstellung von Metallantimonaten größtenteils mehrstufig, und arbeitsaufwendig sind und für deren Durchführung Temperaturen von über  $1300^\circ\text{C}$  erfordern, wird es empfohlen, zur Herstellung von Metallantimonaten das hydratisierte Antimonpentoxid mit einer Metallverbindung in einem entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis zu vermischen. Das hergestellte Material wird ähnlich den bekannten Verfahren, vorzugsweise nach dem Zerstäubungs-

verfahren bei Temperaturen zwischen 120 und 200°C getrocknet.

Es wird empfohlen, das Durchglühen des Produktes bei Temperaturen zwischen 300 und 700°C durchzuführen. Eine Verminderung der Temperatur des Durchglühens im Vergleich zu den bekannten Verfahren wird dadurch erreicht, daß beim Vermischen des hydratisierten Antimonpentoxides mit einer Metallverbindung bei Temperaturen zwischen 40 und 100°C eine chemische Umsetzung oder die Bildung von festen Lösungen stattfindet.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist folgende Vorteile auf: Es wird bei der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens das technologische Schema vereinfacht, weil einzelne Stufen wie die Fällung von Antimon- und Metallhydroxiden durch eine Base aus sauren Lösungen, Filtrierung sowie das Abwaschen der hergestellten Fällprodukte beseitigt werden.

Die apparative Gestaltung des Verfahrens ist einfach.

Durch die Anwendung von Wasserstoffperoxid als Oxydationsmittel werden die Verunreinigung der Abwässer mit Antimon sowie die schädlichen Auswürfe in die Atmosphäre vollkommen verhindert.

Die Durchführung der Oxydation bei erhöhten Temperaturen führt zu einer bedeutenden Erhöhung der Geschwindigkeit des Ablaufes des Prozesses und gestattet es, das hydratisierte Antimonpentoxid im kristallinen Zustand sowie in der Wasserstoffionenform zu erhalten.

Die Herstellung des hydratisierten kristallinen Antimon in Wasserstoffionenform gewährleistet bereits im Stadium des Ver-

mischens des Antimons mit einer Metallverbindung die Bildung einer Sauerstoffverbindung von Antimon mit Metall, was es gestattet, im weiteren die Temperatur des Durchglühens im Vergleich zu den bekannten Verfahren bedeutend zu vermindern.

Das hydratisierte Antimonpentoxid kann selbständig als Kationenaustauscher in Wasserstoffform sowie in der chemischen, Hüttenindustrie und in anderen Industriezweigen, die mit verschiedenartigen Ionentrennungen verbunden sind, insbesondere zum Extrahieren von Alkali- und Erdalkalimetallen aus Lösungen mit einem sehr geringen Metallgehalt verwendet werden.

Dadurch, daß bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens die Anzahl der Stufen des Verfahrens vermindert und das Auswaschen nicht mehr notwendig ist, werden die Verluste von Rohstoffen gesenkt und die Ausbeute an Endprodukt erhöht.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, sowohl Metallantimonate wie auch metalloxidische Antimonkatalysatoren mit einer hohen mechanischen Festigkeit herzustellen, was die Verwendung dieses Materials zur Wirbelschicht ermöglicht.

So beträgt die mechanische Festigkeit (Flugstaub in Gew.-% innerhalb von 100 Stunden der Arbeit in einem Rohr mit einer linearen Luftgeschwindigkeit von 10 cm/sek) bei einem nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Katalysator weniger als 0,3%, während bei den anderen bekannten Katalysatoren dieser Wert 1,5 bis 3,4% ausmacht.

Nachstehend wird die Erfindung anhand der Beschreibung der

bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens erläutert.

Zur Herstellung der Sauerstoffverbindungen von Antimon, beispielsweise mit Eisen (Eisen-Antimon-Katalysator) werden erfindungsgemäß in einen emaillierten Reaktor mit einem Rührwerk 155 l entsalztes Wasser eingebracht und auf eine Temperatur von 80°C erwärmt. Unter Rühren werden 83,5 kg Antimontrioxid und 90 Liter eines 30%-igen Wasserstoffperoxids eingebracht, was einem Molverhältnis von 1:3 entspricht. Die Suspension wird innerhalb von 0,5 bis 1 Stunde gehalten, und unter Rühren wird Eisenhydroxid in einer Menge von 23,3 kg (umgerechnet auf  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) zugesetzt, was einem Verhältnis von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zu  $\text{Sb}_2\text{O}_5 = 1:4$  entspricht.

Die Reaktionsmasse wird innerhalb von 0,5 bis 1 Stunde gerührt und einer Zerstäubungstrocknung bei Temperaturen zwischen 200-250°C zugeführt. Das trockene Pulver wird in Fliehkraftabscheidern aufgefangen, und von da aus einem Drehofen zugeführt, indem es bei einer Temperatur von 700°C innerhalb von 0,5 - 1 Stunden gehalten wird. Das erhaltene Endprodukt weist eine spezifische Oberfläche von 47,6 m<sup>2</sup>/g, eine mechanische Festigkeit für die zerkleinerte Kornfraktion von 100-200 µm bei der Erprobung in einer Kammer mit einem drehbaren Flügelrad (3500 U/min) innerhalb von 40 min - 90% auf.

Der Umwandlungsgrad von Propylen bei der Anwendung des erfindungsgemäßen Katalysatoren betrug 80,3%, die Selektivität, bezogen auf Acrylnitril - 57,9%. Die Bestimmung wurde an einer Durchfluß-Umlauf-Anlage in pseudoverflüssigter Katalysatorwir-

belschicht durchgeführt.

Im folgenden wird die Erfindung durch konkrete Ausführungsbeispiele erläutert.

#### Beispiel 1

In ein Reaktionsgefäß werden 100 ml Wasser eingegossen, und unter Rühren werden 50 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  zugesetzt. Die erhaltene Suspension wird auf eine Temperatur von  $40^\circ\text{C}$  erwärmt. In die erwärmte Suspension werden 50 ml einer 30%-igen Wasserstoffperoxidlösung eingegossen. Das Gemisch wird unter Rühren innerhalb von 5 bis 7 Stunden bis zur Beendigung der Oxydation gehalten. Der heißen Suspension wird (unter Rühren) eine vorher aufbereitete wässrige Suspension zugesetzt, die 13,8 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  enthält.

Die hergestellte Masse wird bei einer Temperatur von etwa  $100^\circ\text{C}$  innerhalb von 3 Stunden getrocknet und dann an der Luft bei einer Temperatur von  $700^\circ\text{C}$  innerhalb von 4 Stunden durchgeglüht. Das hergestellte Produkt kann als ein Eisen-Antimon-Katalysator verwendet werden. Die Ausbeute beträgt 100% der Theorie. Das Eisen-Antimon-Pulver weist eine spezifische Oberfläche von  $72 \text{ m}^2/\text{g}$  auf. Die mechanische Abriebfestigkeit wurde für zerkleinerte Teilchen mit einer Korngröße von 100-200  $\mu\text{m}$  bei der Erprobung in einer Kammer mit einem drehbaren Flügelrad (3500 U/min) innerhalb von 40 Minuten bestimmt. Die Ausbeute an Teilchen mit einer Kornfraktion von  $> 100 \mu\text{m}$  nach dem Abrieb, was die Größe der relativen Festigkeit charakterisiert, betrug 91%.



Beispiel 2

In ein Reaktionsgefäß werden 100 ml Wasser eingegossen, und unter Rühren werden 50 g Antimontrioxid zugesetzt. Das Gemisch wird auf eine Temperatur von 90°C erwärmt. In die erwärmte Suspension werden etwa 50 ml eines 30%-igen  $\text{H}_2\text{O}_2$  eingebracht. Das Gemisch wird bei dieser Temperatur innerhalb einer Stunde gehalten, und dann werden unter Rühren in kleinen Portionen 100 ml einer Lösung von  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  zugegossen, die 13,8 g, umgerechnet auf  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , enthält. Das erhaltene Gemisch wird bei einer Temperatur von 120-130°C innerhalb von 4 Stunden getrocknet und an der Luft bei einer Temperatur von 700°C innerhalb von 4 Stunden durchgeglüht.

Das hergestellte Produkt weist in seiner Zusammensetzung 80%  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  und 20%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  auf und kann als Katalysator bei der Herstellung von Acrylnitril durch eine oxydierende Ammonolyse von Propylen verwendet werden. Das hergestellte Produkt weist eine spezifische Oberfläche von 47,6  $\text{m}^2/\text{g}$ , eine mechanische Festigkeit für Kornfraktionen von 100-200  $\mu\text{m}$  bei einer Erprobung in einer Kammer mit einem drehbaren Flügelrad (3500 U/min) innerhalb von 40 min - von 90% auf.

Die Leistung des Katalysators, bezogen auf Acrylnitril, betrug 80,3%, die Selektivität - 57,9%. Die Bestimmung wurde an einer Durchfluß-Umlauf-Anlage in Katalysatorwirbelschicht durchgeführt.

Beispiel 3

50 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  und 41,8 g  $\text{SnSO}_4$  werden mit 300 ml Wasser ver-

mischt, und die hergestellte Suspension wird auf eine Temperatur von 90°C erwärmt. In die erwärmte Suspension werden 60 ml einer 30%-igen Wasserstoffperoxidlösung eingebracht. Das Gemisch wird bei einer Temperatur von 90°C bis zur Beendigung der Oxydation (0,5 bis 1 Stunde) gerührt. Die erhaltene Suspension wird der Zerstäubungstrocknung oder einem Trockenschrank zugeführt und bei Temperaturen zwischen 120 und 140°C innerhalb von 4 Stunden getrocknet und dann an der Luft bei einer Temperatur von 700°C innerhalb von 3-5 Stunden durchgeglüht.

Das erhaltene Produkt enthält 70,6%  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  und 29,4%  $\text{SnO}_2$  und kann als Katalysator zur Oxydation von organischen Stoffen verwendet werden.

#### Beispiel 4

Es wird ein Material aufbereitet, das 93%  $\text{SnO}_2$  und 7%  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  enthält. Zu diesem Zweck werden 132,5 g  $\text{SnSO}_4$  und 6,3 g  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  mit 500 ml Wasser vermischt, und die erhaltene Suspension wird mit 100 ml einer 30%-igen Wasserstoffperoxidlösung bei einer Temperatur von 40°C unter Rühren innerhalb von 30 Minuten oxydiert. Dann wird die Suspension auf eine Temperatur von 95°C erwärmt und bei dieser Temperatur innerhalb von 0,5 Stunden gehalten.

Die hergestellte Suspension wird bei einer Temperatur von 120-150°C getrocknet und dann bei einer Temperatur von 700°C innerhalb von 4 Stunden durchgeglüht. Das hergestellte Produkt kann als ein Material zur Herstellung von Widerständen verwendet

werden.

#### Beispiel 5

50 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  werden mit 100 ml Wasser gerührt, und die aufbereitete Suspension wird auf eine Temperatur von  $90^\circ\text{C}$  erwärmt.

Der erwärmten Suspension werden 75 ml einer 30%-igen Wasserstoffperoxidlösung zugegossen. Das Gemisch wird bei einer Temperatur von etwa  $90^\circ\text{C}$  innerhalb einer Stunde gerührt.

Der eingedickten Suspension werden unter Rühren 75 ml einer Lösung von  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  zugesetzt, die umgerechnet auf  $\text{MnO}$ , 12,1 g enthält. Das erhaltene Gemisch wird bei einer Temperatur von etwa  $120^\circ\text{C}$  innerhalb von 4 Stunden getrocknet und an der Luft bei einer Temperatur von  $300^\circ\text{C}$  innerhalb von 2 Stunden durchgeglüht. Man erhält ein Produkt, das 82%  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  und 18%  $\text{MnO}$  enthält; das erhaltene Produkt kann als ein Katalysator bei der Oxydation von organischen Stoffen verwendet werden.

#### Beispiel 6

50 g Antimontrioxid werden mit 100 ml Wasser gerührt, und die aufbereitete Suspension wird auf  $95^\circ\text{C}$  erwärmt. Der erwärmten Suspension werden 40 ml einer 30%-igen Wasserstoffperoxidlösung zugegossen, und das Gemisch wird unter Rühren innerhalb von 0,5 - 1 Stunden gehalten. Der hergestellten Suspension wird Bariumhydroxid zugesetzt, das, umgerechnet auf Ba, 23,5 g enthält; die Suspension wird bei dieser Temperatur unter Rühren innerhalb einer Stunde gehalten. Die erhaltene Masse wird bei einer Temperatur von  $120^\circ\text{C}$  innerhalb von 3 Stunden getrocknet und bei

einer Temperatur von  $500^{\circ}\text{C}$  innerhalb von 3 Stunden durchgeglüht. Das hergestellte Einphasen-Produkt besteht aus Bariumantimonat  $\text{BaSb}_2\text{O}_6$ . Die Parameter der Elementarzelle sind folgende:  $a = 4,63 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,21 \text{ \AA}$ ; sie wurden durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt und entsprechen einer individuellen Verbindung.

#### Beispiel 7

In ein Reaktionsgefäß werden 100 ml Wasser eingegossen, und unter Rühren werden 50 g Antimontrioxid zugesetzt, wonach das Gemisch auf  $95^{\circ}\text{C}$  erwärmt wird. Der erwärmten Suspension werden 17-18 ml einer 33%-igen Wasserstoffperoxidlösung zugesetzt, wonach die Suspension bei dieser Temperatur einige Stunden gehalten wird. Die erhaltene Masse wird bei Raumtemperatur der Alterung bis zum Entstehen der gelben Farbe ausgesetzt.

Das dabei hergestellte Produkt stellt ein halbkristallines Antimontetroxid  $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$  dar. Nach dem Durchglühen innerhalb von 3 Stunden bei einer Temperatur von  $470^{\circ}\text{C}$  verwandelt sich das zu behandelnde Produkt in ein kristallines Produkt, das eine orthorhombische Elementarzelle mit folgenden Parametern aufweist:  $a = 4,804 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,42 \text{ \AA}$  und  $c = 11,78 \text{ \AA}$ .

#### Beispiele 8-11, 13, 14, 17, 18

Unter den Bedingungen, die den Bedingungen gemäß Beispiel 3 ähnlich sind, erhält man Sauerstoffverbindungen oder feste Lösungen von Antimon mit Metallen, deren technische Daten in der nachstehenden Tabelle angeführt sind; die technischen Daten wurden auf Grundlage der Ergebnisse einer Röntgenphasen- und einer

2407677

- 20 -

Röntgenstrukturanalyse ermittelt.

Beispiele 12, 15, 16

Unter den Bedingungen, welche den Bedingungen gemäß Beispiel 4 ähnlich sind, erhält man Sauerstoffverbindungen oder feste Lösungen von Antimon mit Metallen, deren technische Daten in der nachstehenden Tabelle angeführt sind.

509834/0497

Tabelle

Nr. der Bei- spiele	Ausgangs- metallver- bindung	Strukturformel der Sauerstoff- verbindung von Antimon mit Metall	Struktur (Typ)	Parameter der Elemen- tarzelle, Å
1	2	3	4	5
8	$\text{AgNO}_3$	$\text{AgSbO}_3$	Ilmenit	10,23
9	$\text{Ba(OH)}_2$	$\text{BaSb}_2\text{O}_6$	trigonal	$a = 5,29$ $c = 5,74$
10	$\text{Ca(OH)}_2$	$\text{CaSb}_2\text{O}_6$	(Rutil) tetragonal	$a = 5,23$ $c = 5,02$
11	$\text{Mg(OH)}_2$	$\text{MgSb}_2\text{O}_6$	- " -	$a = 4,63$ $c = 9,21$
12	$\text{Al(OH)}_3$	$\text{AlSbO}_4$	- " -	- " -
13	$\text{Cr(NO)}_3$	$\text{CrSbO}_4$	- " -	- " -
14	$\text{Pb(NO}_3)_2$	$\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$	Ilmenit tetragonal	10,38
15	$\text{La}_2\text{O}_3$ $\text{Al(OH)}_3$	$\text{LaAl}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$		$a = 5,15$ $c = 5,17$
16	$\text{La}_2\text{O}_3$ $\text{SnO}_2$	$\text{LaSnSbO}_6$	- " -	$a = 5,30$ $c = 5,18$
17	$\text{Co(NO}_3)_2$	$\text{CoSb}_2\text{O}_6$	- " -	$a = 4,64$ $c = 9,25$
18	$\text{Ni(NO}_3)_2$	$\text{NiSb}_2\text{O}_6$	- " -	$a = 4,63$ $c = 9,18$

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung der Sauerstoffverbindungen von Antimon mit Metallen durch Oxydation von dreiwertigem Antimon zu einem fünfwertigen Antimon und Umsetzung des letztgenannten mit mindestens einem der Metalle, das in Form eines Salzes, eines Oxides oder eines Hydroxides eingesetzt wird, in einem wässrigen Medium unter anschließendem Trocknen und Durchglühen des hergestellten Produktes, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Antimontrioxid zu Antimonpentoxid mittels Wasserstoffperoxyd in einer Menge, die der stöchiometrischen Menge gleich ist oder diese übersteigt, bei Temperaturen zwischen 40 und 100°C oxydiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man als Metallhydroxid Eisenhydroxid verwendet, das in einem Gewichtsverhältnis zu Antimonpentoxid von je 1:4 eingesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Durchglühen des Produkts bei Temperaturen zwischen 300 und 700°C durchgeführt wird.